

© EPDOC / EPO

PN - JP62124456 A 19870605  
 PD - 1987-06-05  
 PR - JP19850265276 19851126  
 OPD - 1985-11-26  
 TI - (A)  
 AUTOMATIC CALIBRATION SYSTEM FOR MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS DATA  
 AB - (A)  
 PURPOSE: To form a corresponding table of an appearance time of peaks and known mass number based on the measurement data of a standard sample by providing a peak detecting means which detects the peak of theoretical mass number coinciding within the permissible error from the allocated peaks. CONSTITUTION: The measurement data 1 consisting of the time value and peak intensity obtd. by measuring the standard sample is subjected to the detection of the prescribed number of peaks in order of higher intensity by a peak extracting part 3. The theoretical mass number is calculated from the measurement conditions and the standard sample by a mass number calculating part 4. On the other hand, the known mass number of the standard sample is registered in a standard file 2. An allocating part 5 retrieves and allocates the peaks of the theoretical mass number within the permissible error with respect to the known mass number registered in the file 2. The three known mass numbers of the smaller samples are taken by a corresponding part 6 and the peaks coinciding with the permissible error are corresponding thereto from the peaks of the theoretical mass number allocated to the respective known mass numbers by which the corresponding table of the appearance time of the peaks and the known mass number is formed.  
 IN - (A B)  
 ABE NOBUHISA  
 PA - (A)  
 JEOL LTD  
 - (B)  
 NIPPON ELECTRON OPTICS LAB  
 IC - (A B)  
 G01N27/62; H01J49/02

© WPI / DERWENT

TI - Autocalibration system of mass spectrometer data - has peak extractor mass calculator, standard file and peak allotment device NoAbstract Dwg 0/9  
 PR - JP19850265276 19851126  
 PN - JP62124456 A 19870605 DW198728 004pp  
 PA - (NIDS ) NIPPON ELECTRON OPTICS LAB  
 IC - G01N27/62 ;H01J49/02  
 OPD - 1985-11-26  
 AN - 1987-195356 [28]

© PAJ / JPO

PN - JP62124456 A 19870605  
 PD - 1987-06-05  
 AP - JP19850265276 19851126  
 IN - ABE NOBUHISA  
 PA - JEOL LTD  
 TI - AUTOMATIC CALIBRATION SYSTEM FOR MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS DATA

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- AB
- PURPOSE: To form a corresponding table of an appearance time of peaks and known mass number based on the measurement data of a standard sample by providing a peak detecting means which detects the peak of theoretical mass number coinciding within the permissible error from the allocated peaks.
  - CONSTITUTION: The measurement data 1 consisting of the time value and peak intensity obtained by measuring the standard sample is subjected to the detection of the prescribed number of peaks in order of higher intensity by a peak extracting part 3. The theoretical mass number is calculated from the measurement conditions and the standard sample by a mass number calculating part 4. On the other hand, the known mass number of the standard sample is registered in a standard file 2. An allocating part 5 retrieves and allocates the peaks of the theoretical mass number within the permissible error with respect to the known mass number registered in the file 2. The three known mass numbers of the smaller samples are taken by a corresponding part 6 and the peaks coinciding with the permissible error are corresponding thereto from the peaks of the theoretical mass number allocated to the respective known mass numbers by which the corresponding table of the appearance time of the peaks and the known mass number is formed.
- I
- G01N27/62 ; H01J49/02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-124456

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>G 01 N 27/62  
H 01 J 49/02

識別記号

庁内整理番号

D-7363-2G  
6680-5C

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 質量分析データのオートキャリブレーション・システム

⑯ 特 願 昭60-265276

⑰ 出 願 昭60(1985)11月26日

⑱ 発 明 者 阿 部 展 久 昭島市中神町1418番地 日本電子株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電子株式会社 昭島市中神町1418番地

⑳ 代 理 人 弁理士 阿部 龍吉 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

質量分析データのオートキャリブレーション・システム

## 2. 特許請求の範囲

(1) 質量スペクトルにおけるピークの出現時間と既知質量数との対応表を作成する質量分析データのオートキャリブレーション・システムであって、標準試料の測定データから所定数のピークを強度順に抽出するピーク抽出手段、該抽出したピークの理論的質量数を算出する質量数算出手段、標準試料の既知質量数を登録した標準ファイル、既知質量数の許容誤差内にある理論的質量数のピークを割付けるピーク割付手段、及び質量数の小さい方から順に3つの既知質量数について割付けられたピークから許容誤差内で一致する理論的質量数のピークを検索するピーク検索手段を備え、検索したピークの出現時間を対応表の既知質量数と対応させることを特徴とする質量分析データの

オートキャリブレーション・システム。

(2) 質量数算出手段は、測定時の走査開始質量数、走査終了質量数、ピークパターン走査に要した時間、走査タイプ、及びピークの出現時間より理論的質量数を算出することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の質量分析データのオートキャリブレーション・システム。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、質量分析データのピーク質量数の計算に用い標準試料ピークの出現時間と既知質量数との対応表を自動的に作成する質量分析データのオートキャリブレーション・システムに関するものである。

(従来技術)

第4図は質量分析データシステムの1構成例を示す図、第5図はディスクに格納されるデータを説明するための図、第6図は標準ファイルの内容を説明するための図、第7図は測定条件を説明するための図、第8図は測定データの構成例を示す

図、第9図はピークパターンの例を示す図である。図中、11は質量分析装置、12はインターフェース、13はCPU、14はメモリ、15はCRTターミナル、16はグラフィックプリンタ、17はディスクを示す。

質量分析データシステムは、第4図に示すように質量分析装置11、CPU13、メモリ14、CRTターミナル15、グラフィックプリンタ16、ディスク17などからなり、質量分析装置11で得られる質量分析データがインターフェース12とCPU13を通してメモリ14に取り込まれる。ディスク17には、第5図に示すように標準ファイルや測定条件、測定データなどが格納される。標準ファイルは、第6図に示すように既知質量数に対応する時間値とピーク強度からなり、測定条件データは、第7図に示すように走査開始の質量数、走査終了の質量数、走査に要した時間、サンプリングタイム、走査タイプなどからなる。また、測定データは、第8図に示すようにピーク本数、時間値、ピーク強度からなる。

大きい顕著なピーク（少なくとも3本）の質量数を人間がターミナルキーなどを使ってシステムを通して指定してやる。指定後はCPUが時間と質量数の関係式から残りのピークに対する既知質量数の割付けを行い対応表作成が完了する。なおピーク強度も標準ファイルに収録される。

上記の方法は、標準ファイル内で既知質量数のみが収録され、対応する時間値及びピーク強度が全て0、すなわち未知の場合である。因みにキャリブレーションの一環として既知質量数のみを標準ファイルに収録する機能がある。

一方対応づいた既存の標準ファイルを使って、新しく測定した標準試料のキャリブレーションを行う方法もある。この場合標準ファイルから強度の大きいピークに対する質量数をCPUが3つ選出し、測定した側で強度の大きいピーク40本を選んで、3つの質量数が40本中のいずれのピークに対応するか、CPUが関係式と適当な誤差範囲を用いて検索する。そして、3本対応づいたピークが存在すれば新しく標準ファイルが作成で

上述したように質量分析データシステムから得られる基本データ（測定データ）として質量スペクトル（以後ピークという）の出現した時間と強度がある。或る試料（何らかの化合物）を質量分析装置11に導入してデータシステムにより測定すると、試料固有のピークパターンが第9図に示すような横軸を時間、縦軸を強度とする2次元情報でシステムを通してCRTターミナル15に表示される。このとき各々のピークにつき時間は未知の質量数に対応している。従って、ピークの質量数を知る為には時間と質量数の関係式からピークの質量数が算出できる時間と既知質量数との対応表が必要である。この対応表を格納したものが標準ファイルであり、この対応表作成の処理をキャリブレーションという。

キャリブレーションでは、ある程度ピーク出現間隔が12マスや14マスのように一定している質量数既知の試料（例えばPFKやFOMBLINEなど）があり、以後これらを標準試料という）を測定し、得られたピークパターンに対し強度の

きる。

（発明が解決しようとする問題点）

ところで、時間や強度が全て未知の標準ファイルを使ったキャリブレーション（以後新規キャリブレーションという）では、先に述べたように必ず人間が少なくとも3本の測定側ピークに既知質量数を対応づけてやらなければならない。しかし、この場合において、強度がオーバーフローしているピークが多いときは3本が非常に指定しにくいという問題がある。

また、対応づいた既存の標準ファイルを使ったキャリブレーション（以後更新キャリブレーションという）では、CPUが選出した3つの既知質量数のうちいずれかの質量数が測定側ピーク40本中に存在しなかった場合は誤った対応づけのなされた標準ファイルが作成されるという問題がある。

本発明は、上記の問題点を解決するものであって、所定のアルゴリズムに従ってピーク抽出や判定を行って自動的に標準試料の測定データに基づ

くピークの出現時間と既知質量数との対応表を作成することができる質量分析データのオートキャリブレーション・システムを提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

そのために本発明の質量分析データのオートキャリブレーション・システムは、標準試料の測定データから所定数のピークを強度順に抽出するピーク抽出手段、該抽出したピークの理論的質量数を算出する質量数算出手段、標準試料の既知質量数を登録した標準ファイル、既知質量数の許容誤差内にある理論的質量数のピークを割付けるピーク割付手段、及び質量数の小さい方から順に3つの既知質量数について割付けられたピークから許容誤差内で一致する理論的質量数のピークを検索するピーク検索手段を備え、検索したピークの出現時間を対応表の既知質量数と対応させることを特徴とするものである。

(作用)

本発明の質量分析データのオートキャリブレーション・システムは、標準試料の測定データから所定数のピークを強度順に抽出するピーク抽出手段、該抽出したピークの理論的質量数を算出する質量数算出手段、標準試料の既知質量数を登録した標準ファイル、既知質量数の許容誤差内にある理論的質量数のピークを割付けるピーク割付手段、及び質量数の小さい方から順に3つの既知質量数について割付けられたピークから許容誤差内で一致する理論的質量数のピークを検索するピーク検索手段を備え、検索したピークの出現時間を対応表の既知質量数と対応させることを特徴とするものである。

れた時間値とピーク強度からなるデータであり、標準ファイル2は、第6図に示すような標準試料の既知質量数を登録したものである。ピーク抽出部3は、測定データ1から強度の大きい順に所定数のピークを抽出するものであり、質量数計算部4は、ピーク抽出部3により抽出された各ピークについて第7図に示すような測定条件及び時間値から理論的質量数を計算するものである。割付部5は、標準ファイル2に登録された既知質量数に対して許容誤差内にある理論的質量数のピークを検索し、割付けるものであり、対応付部6は、質量数の小さい方から3つの既知質量数を取り、各既知質量数に割付けた理論的質量数のピークから許容誤差内で一致するピークを対応付けるものである。

従来、先に述べたように新規キャリブレーションや更新キャリブレーションでは、それぞれ人間の指定や既存標準ファイルのピーク強度参照が必要であったが、本発明のオートキャリブレーションではこの必要性が無くなる。すなわち本発明に

ション・システムでは、標準試料の測定を行って測定データ及び測定条件を与えると共に、標準ファイルに標準試料の既知質量数を登録してやることによって、標準試料の測定を行った後人間がピークを指定しなくても、測定データからピークの抽出、各ピークの理論的質量数の算出、既知質量数と理論的質量数のピークとの割付け、既知質量数に対応するピークの検索が自動的に行われ、対応表が作成される。

(実施例)

以下、実施例を図面を参照しつつ説明する。

第1図は本発明に係る質量分析データのオートキャリブレーション・システムの1実施例構成を示す図、第2図はオートキャリブレーション・システムによる処理の流れを説明するための図、第3図は表示出力例を示す図である。

第1図において、1は測定データ、2は標準ファイル、3はピーク検出部、4は質量数計算部、5は割付部、6は対応付部を示す。測定データ1は、第8図に示すような標準試料を測定して得ら

れる質量分析データのオートキャリブレーション・システムは、第1図に示すような構成により既知質量数のみが収録された標準ファイルが作成されていれば、標準試料測定データに対し自動的に既知質量数と時間との対応付けを行うものである。以下に、このシステムによる具体的な処理の流れを第2図を参照しつつ説明する。

「ステップ(a)」

標準試料の測定を行い、測定したデータをディスクにファイル化する。この際、測定条件も含めてファイル化すると共に、連続走査によりピークパターンがほぼ同じである測定データを複数個作り番号づけする。

「ステップ(b)」

測定した標準試料の既知質量数をCRTターミナルから指定し標準ファイルに収録する。なお、このときの時間値やピーク強度は未知であるのでここには0が収録される。そして標準ファイルに名前をつけ、未対応の標準ファイルがディスクに作られる。

「ステップ(c)」

標準ファイル名と使用する測定データの番号をCRTターミナルから指定する。

「ステップ(d)」

(イ) 指定された番号の測定データにおいて強度の大きい方からピーク40本を選ぶ。

(ロ) 更に40本中で強度の大きい順に並べて、各ピークの時間値からいくつかの測定条件要素を使って理論的質量数を計算しピーク強度と共に記憶しておく。

質量数と時間の関係式は走査のタイプにより異なるが、

磁場型の場合

$$M = k (H_0 + \alpha P)^2 \quad \dots\dots ①$$

電場型の場合

$$M = \frac{k H_0^2}{V_0 - \alpha P} \quad \dots\dots ②$$

である。ここにMは質量数、Pは時間、H<sub>0</sub>は磁場のオフセット、α、kは正の係数であり、H<sub>0</sub>は走査スタート時点での磁場の値、V<sub>0</sub>は

$$M_0 = \frac{k H_0^2}{V_0}$$

であるから、

$$M = \frac{M_0}{1 - \frac{P (1 - M_0 / M_0)}{T / s}} \quad \dots\dots ④$$

となる。そこで、走査のタイプに従って式③か④を適用すれば先の40ピークに対する理論的質量数が求まる。

(ハ) 理論的質量数に±10マスの許容誤差を設けて、この質量数が標準ファイルの既知質量数に一致するか検索する。なお、ここでマスとは1 a.m.u.のことである。標準マスの小さい方から先に記憶しておいた40個の理論的質量数と比較していき、

$$| \text{標準マス} - \text{理論的質量数} | \leq 10.0$$

であるならば標準マスに対応づくであろうピークとして、この標準マスに先のピーク強度順位を割当てて記憶しておく。なお、上記式におけ

走査スタート時点での加速電圧を表す。また、測定条件データの走査開始質量数と走査終了質量数をそれぞれM<sub>s</sub>、M<sub>e</sub>とし、ピークパターン走査に要した時間をT、サンプリングタイムをsとすると、Pはsを単位とした時間値である。

そこで、今あるピークの時間値Pがあつてその理論的質量数をMとおくならば式①から磁場型では

$$M = k (H_0 + \alpha P)^2$$

$$M_s = k H_0^2$$

$$M_e = k (H_0 + \alpha T / s)^2$$

であるから、

$$\sqrt{M} = \frac{P (\sqrt{M_s} - \sqrt{M_e})}{T / s} + \sqrt{M_s} \quad \dots\dots ③$$

電場型では

$$M = \frac{k H_0^2}{V_0 - \alpha P}$$

$$M_0 = \frac{k H_0^2}{V_0 - \alpha T / s}$$

る10.0は、パラメータであり変えることができるものである。こうして少なくとも1つの順位割当てがあつた標準マスが3個検索された時点で、時間と質量数の関係式を用いてある誤差範囲(パラメータで可変)で標準マスに一致しているかチェックする。3個が誤差内で一致したならばこれが推定の既知質量数になる。

すなわちm<sub>1</sub> < m<sub>2</sub> < m<sub>3</sub>なる標準マス3個があつたとき、これらに対応づく予想されるピーク(理論的質量数が標準マスと誤差内で一致したピーク)の時間等をそれぞれP<sub>i</sub>、P<sub>j</sub>、P<sub>k</sub> (P<sub>i</sub> < P<sub>j</sub> < P<sub>k</sub>)としたとき、関係式から磁場型では

$$m' = \frac{m_1 (P_i + P_0)^2}{(P_j + P_0)^2}$$

ここで、

$$P_0 = \frac{(P_k - P_i) (1 + \sqrt{m_2 / m_1})}{m_2 / m_1 - 1} - P_i$$

また電場型では、



$$m' = \frac{m_1 \left( \frac{m_2 P_k - m_1 P_i}{m_2 - m_1} - P_i \right)}{\frac{m_2 P_k - m_1 P_i}{m_2 - m_1} - P_j}$$

が導かれる。補間されたマス  $m'$  は時間値  $P_j$  に対するものであるが、 $m'$  が標準マス  $m_2$  にどれだけ近いかをある誤差範囲（パラメータで可変、普通 0.5%）でチェックする。詳細には以下の 3 式の条件である。

$$\frac{|m' - m_2|}{m_2 - m_1} < \frac{0.5}{100} \quad \dots \dots (1)$$

$$P_j + P_o \geq 0 \quad \dots \dots (2)$$

$$|M_s - m_o| < 5.0 \quad \dots \dots (3)$$

（なお 5.0 は、パラメータで可変）

ここで、 $m_o$  は時間値 0 における補間計算結果のマス、すなわち走査開始マスとほぼ一致するものである。また、上記 (3) は、それが実際の走査開始マスとどれ程の差があるかのテストであり、その差の絶対値が 5 マス未満の条件の場合である。

1. のすべての順位に対し条件を満足する組み合わせが存在しないときは、 $m_3$  より大きい標準マスで順位割当てが存在する標準マス  $m_o$  を見つける。今度は  $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_o$  を使ってこの組み合わせでチェックがなされる。

こうして  $m_{n-1}$ 、 $m_{n-2}$  の順で 3 式の条件満足の組み合わせを探していくアルゴリズムなので、たまたま標準試料測定データ中に、 $m_{n-1}$  に該当するピークは存在せず、しかも別ピークで

$$| \text{標準マス} - \text{理論的質量数} | \leq 10.0$$

を満したものが  $m_{n-1}$  に対応する順位に入っていたときには、当然、 $m_n$ 、 $m_{n-1}$ 、 $m_{n-2}$  の組み合わせは条件不満足となり、 $m_{n-1}$ 、 $m_{n-2}$ 、 $m_{n-3}$  の組み合わせに移ってしまう。また、 $m_n$ 、 $m_{n-2}$ 、 $m_{n-3}$  の組み合わせでチェックするようにしてもよい。

こうして 40 ピーク中で条件を満足する 3 本の組み合わせを見つかる。同様に、先に選ばれた 3 つの既知質量数以外の既知質量数について、

$$m_o = \frac{m_1 P_o}{(P_i + P_o)^2}$$

$$P_o = \frac{(P_j - P_i)(1 + \sqrt{m_2/m_1})}{(m_2/m_1) - 1} - P_i$$

いま 3 個のマス  $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$  ( $m_1 < m_2 < m_3$ ) に下表のピーク強度順位が割付けられたとする。

標準マス	$m_1$	$m_2$	$m_3$
順	39	39	40
	38	38	39
	20	20	24
位	8	8	21
			20
			8

ここで、 $m_1$  に順位 39 の時間値  $P_{39}$  を対応づけたときは、 $m_2$  には  $P_{38}$ 、 $P_{20}$ 、 $P_{24}$  のいずれかを対応づけ、 $m_3$  では  $m_1$ 、 $m_2$  で対応づけた時間値以外の時間値を対応づけて前述した 3 式の条件を満足するかチェックする。もし  $m$

関係式と適当な誤差範囲（システムで可変）を用いて時間との対応付けを行い、標準ファイルを作成する。

#### 「ステップ(e)」

指定した番号の測定データのピークパターンを CRT ターミナルに表示する。なお、既知質量数と対応づいたピークの頂上付近には、第 3 図に示すように特殊記号（\* など）をつけて一目で対応状況が判るようにするとよい。

なお、本発明に係る質量分析データのオートキャリブレーション・システムは、上述したように標準試料の測定データ、測定条件、及び標準試料の既知質量数を基に測定データの強度の大きい所定数のピークについて理論的質量数を算出し、許容誤差内において既知質量数に対する測定データの対応付けを行ってキャリブレーションを自動的に行うものであるから、本発明は、このような趣旨に沿って種々の変形が可能であり、上記実施例に限定されるものではない。

（発明の効果）

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、キャリブレーションにおいて、3本のピークに対する既知質量数と時間の指定作業をCPUで自動的に実行するため、キャリブレーション操作時間の短縮を図ることができる。また、新規キャリブレーションでは、標準ファイル中の既知質量数のみが関係し、測定データ側の強度が大きいピーク40本の質量数をCPUで推定して推定質量数と既知質量数の一致を或る誤差内で比較するので、強度がオーバーフローしているピークが沢山ある標準試料の測定データでも誤った対応づけがほとんど無くなり、対応づけ精度の向上を図ることができる。

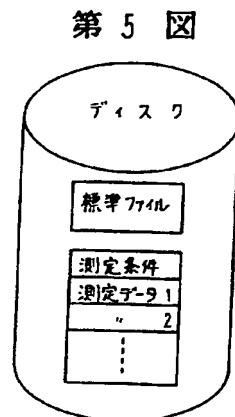
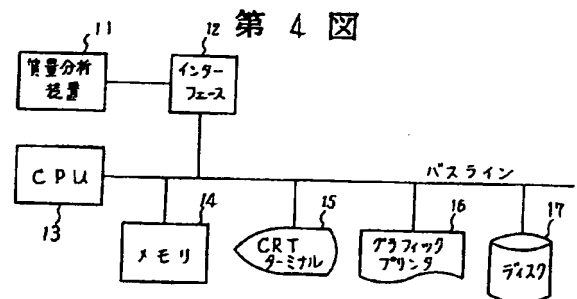
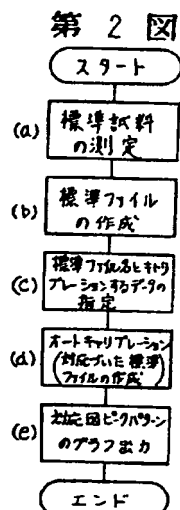
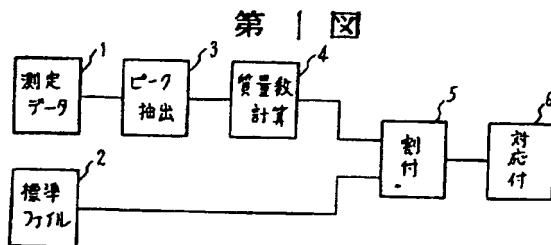
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る質量分析データのオートキャリブレーション・システムの1実施例構成を示す図、第2図はオートキャリブレーション・システムによる処理の流れを説明するための図、第3図は表示出力例を示す図、第4図は質量分析データシステムの1構成例を示す図、第5図はディ

スクに格納されるデータを説明するための図、第6図は標準ファイルの内容を説明するための図、第7図は測定条件を説明するための図、第8図は測定データの構成例を示す図、第9図はピークバターンの例を示す図である。

1…測定データ、2…標準ファイル、3…ピーク検出部、4…質量数計算部、5…割付部、6…対応付部。

出願人 日本電子株式会社  
代理人弁理士 阿部 龍 吉 (外2名)



第6図

既知質量数	時間値	ピーク強度

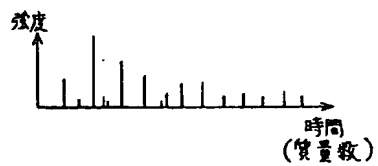
第7図

測定開始の質量数	M <sub>0</sub>
測定終了の質量数	M <sub>c</sub>
質量に要した時間	T
サンプリング時間	S
走査速度 (V <sub>0</sub> )	(V <sub>0</sub> )

第 8 図

ピーク 本数
時 間 値
ピーク 強度
時 間 値
ピーク 強度

第 9 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**